

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-273098
(43)Date of publication of application : 03.10.2000

(51)Int.Cl.

C07J 1/00

// C09K 19/36

C07M 7:00

(21)Application number : 11-079926

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1999

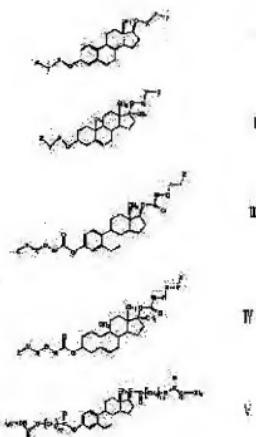
(72)Inventor : HATTORI SHUJI

(54) NEW POLYMERIZABLE OPTICALLY ACTIVE MATERIAL FROM RAW MATERIAL OF BETA-ESTRADIOL OR METHYLANDROSTENEDIOL, AND OPTICALLY ACTIVE LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND OPTICALLY ACTIVE LIQUID CRYSTAL POLYMER NETWORK CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the new subject compound capable of being comparatively easily obtained by using β -estradiol or methylandrostenediol as a raw material, having high liquid crystallinity and compatibility, and suitable for an optical element, and a recording and displaying element.

SOLUTION: This new compound is a polymerizable optically active material of formulas I or II (X is nothing or carbonyl; Y is nothing, a 1-12C alkylene or a 2-12C group having ethylene oxide as a repeating unit; Z is a polymerizable group), or formulas III or IV (W is a group having at least one benzene ring or cyclohexane ring), e.g. a compound of formula V. The compounds of formulas I and III are obtained by introducing substituents containing polymerizable groups to the hydroxy group of the methylandrostenediol. As a result, the objective compound having comparatively large specific rotatory power, and high compatibility with a liquid crystal can be readily synthesized, and various optically functional materials can be provided by using the same.



* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

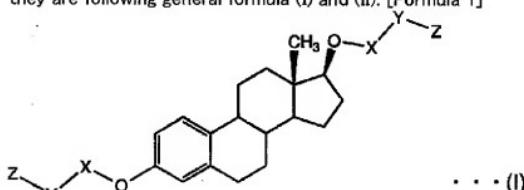
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

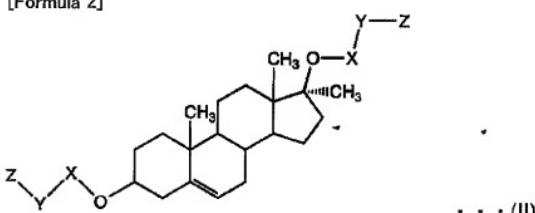
[Claim(s)]

[Claim 1]A polymerization nature optically active substance introducing a substituent containing a polymerization nature group into a hydroxyl group of beta-estradiol, or a hydroxyl group of methyl androsteneediol.

[Claim 2]It is the polymerization nature optically active substance according to claim 1, and they are following general formula (I) and (II). [Formula 1]

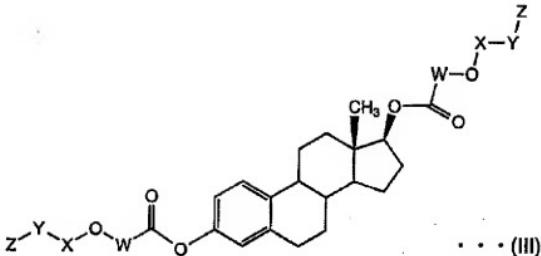


[Formula 2]

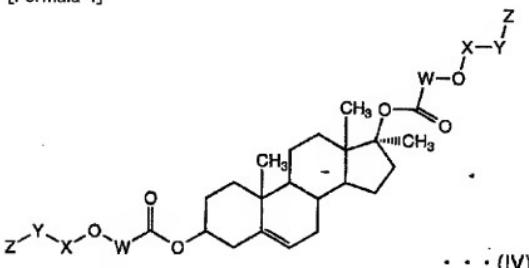


(however, the basis of the carbon numbers 2–12 to which X is nothing or a carbonyl group and Y make a repeating unit nothing, the alkylene group of the carbon numbers 1–12, or ethyleneoxide, and Z are polymerization nature groups.) — polymerization nature optically active substance characterized by what is expressed.

[Claim 3]It is the polymerization nature optically active substance according to claim 1, and they are following general formula (III) and (IV). [Formula 3]



[Formula 4]



however, the basis on which W contains at least one benzene ring or a cyclohexane ring. The basis of the carbon numbers 2-12 to which X is nothing or a carbonyl group and Y make a repeating unit nothing, the alkylene group of the carbon numbers 1-12, or ethyleneoxide, and Z are polymerization nature groups. Polymerization nature optically active substance characterized by what is expressed.

[Claim 4] In the polymerization nature optically active substance according to claim 3, said W contains the 1-4 benzene rings or a cyclohexane ring. A polymerization nature optically active substance where it includes two or more cyclic structures, wherein they are substituents combined by carbon-carbon bonding, an ether bond, ester bond, and an amide bond.

[Claim 5A] A polymerization nature optically active substance characterized by the polymerization nature group Z being an acryloyl (oxy) group, a methacryloyl (oxy) group, a vinyl ether group, or an epoxy group in the polymerization nature optically active substance according to any one of claims 2 to 4.

[Claim 6] An optical activity liquid crystal composition containing the polymerization nature optically active substance according to any one of claims 1 to 5.

[Claim 7] An optical activity liquid crystal polymer network manufactured by polymerizing in the optical activity liquid crystal composition according to claim 6.

[Claim 8] An optical activity liquid crystal polymer network polymerizing said optical activity liquid crystal composition by radiation irradiation in the optical activity liquid crystal polymer network according to claim 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]The optical activity liquid crystal composition in which this invention contains the polymerization nature optically active substance and it which use beta-estradiol or the methyl androstoneediol as a raw material, It is related with the optical activity liquid crystal composition and optical activity liquid crystal polymer network containing the polymerization nature optically active substance and it which can be used especially conveniently for optical elements, and record and display devices, such as optical compensating plates, a polarizing plate, a light reflector, and an electric field response film, about an optical activity liquid crystal polymer network.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the liquid crystal polymer network over which the liquid crystal composition was made to construct a bridge in three dimensions attracts attention as optical high-performance material. Such a liquid crystal polymer network Liquid crystal gel, a liquid crystal elastomer, optical compensating plates (Kawada et al.) are called under the name of liquid crystal thermoset etc., for example, using the discotic liquid crystal the polarizing plate (Wataru Nakano et al.) using a liquid crystal, Vol.1, No.1, 45, 1997, and cholesteric liquid crystal A liquid crystal, Vol.1, No.2, 32, 1998; D.J.Broer et al., Nature, Vol.378, 467, 1997; S.M.Faris et al., Molecular Crystals Liquid Crystals, Vol.301, 237, 1997, The electric field response gel using cholesteric liquid crystal (R. A.M.Hikmet et al., Nature, Vol.392, 476, 341, 1998), The forgery prevention material (G. Maxein et al., Advanced Materials, 341, 1998) using cholesteric liquid crystal, etc. are in a utilization stage or an application-study stage.

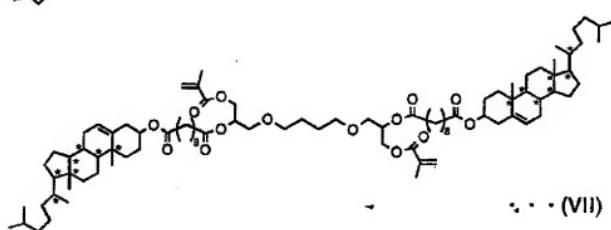
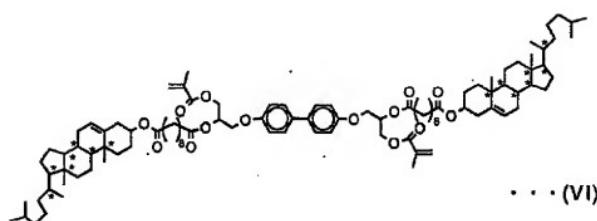
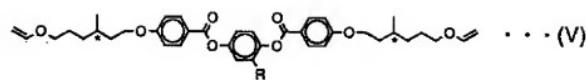
[0003]In order to create an optical activity liquid crystal polymer network, an optically active substance needs to be included in the liquid crystal composition used as a raw material. In this case, although the optically active substance itself does not need to be liquid crystallinity, since high compatibility with the liquid crystal composition used as a parent is searched for, it is preferred to have a liquid crystal structure or liquid crystal like structure. Although the term "liquid crystal like structure" used in this specification does not show liquid crystallinity, it is defined as the structure which shows high compatibility with a liquid crystal.

[0004]As for an optically active substance, although the optically active substance itself does not need to be polymerization nature, since there is often a case where polymerization nature becomes important when putting a liquid crystal polymer network in practical use, it is preferred to have a polymerization nature group of two or more organic functions.

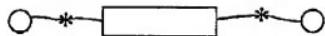
[0005]Actually as an optically active substance for optical activity liquid crystal polymer networks, Liquid crystallinity and polymerization nature. . Many optically active substances which it has are reported. J. Lub et al., Liquid Crystals, Vol. 18, 319, 1995; J. Lub et al., Molecular Crystals Liquid Crystals, Vol. 307 and 111. 1997; D. Hoelter et al., Advanced Materials, 864, 1998. Structural-formula (V) of such an optically active substance - (VII)s, and these simplified mimetic diagrams are shown below.

[0006]

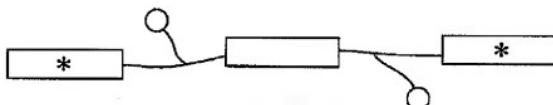
[Formula 5]



[Formula 6]



(V)の模式図



(VI)の模式図



(VII)の模式図

(但) 式内



はマンゲンあるいはマンゲン類似の構造

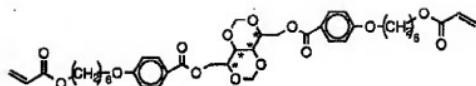


性基全黃素

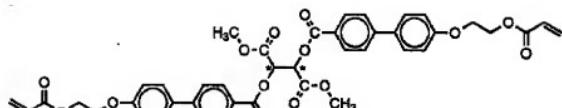


付光学活性部位を有する

[0007] The polymerization nature optically active substance in which liquid crystallinity is not shown is also reported as an optically active substance for liquid crystal polymer networks (BASF, DE 43 42 280 A1, 1995). Such structural-formula (VIII) of an optically active substance, (IX), and these simplified mimetic diagrams are shown below.
 [Formula 7]



• • • (VIII)



• • • (IX)

[Formula 8]



VIIIの模式図



TDの模式図

(但) 式由



はミソゲンあるいはミソゲン類似の構造



は重合性基



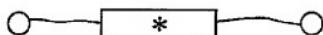
は光学活性部位を表す。)

[0008]Although the optically active substance of the type expressed with the above-mentioned formula (V) – (VII) is excellent in compatibility with a parent liquid crystal, generally it has the fault [synthesizing method] that it is not desirable in cost. The optically active substance of the type expressed with the above-mentioned formula (VIII) and (IX) is generally deficient in the stiffness of a molecule, compatibility with a parent liquid crystal is insufficient, and it has the fault of spoiling liquid crystallinity by working as a plasticizer.

[0009]Therefore, the purpose of this invention is to be able to compound comparatively easily and to provide the high polymerization nature optically active substance of compatibility with a liquid crystal.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In view of the above-mentioned purpose, this invention person is the mimetic diagram in which the following simplified an optically active substance wholeheartedly as a result of research. : [Formula 9]

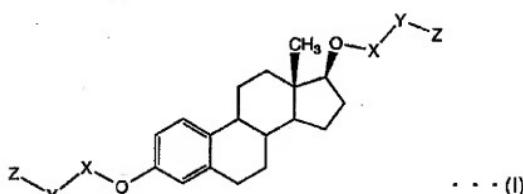


(但し、式中 はメソゲンあるいはメソゲン類似の構造、
 は重合性基、
 * は光学活性部位を表す。)

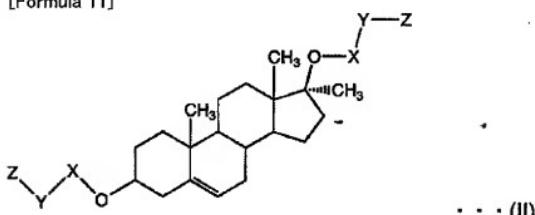
Based on an idea that the high polymerization nature optically active substance of compatibility with a liquid crystal is obtained by a comparatively easy synthesizing method by considering it as the structure of the type which comes out and is not in the former expressed, By using beta-estradiol or the methyl androstenediol as a raw material, it found out that a new 2 organic-functions polymerization nature optically active substance with comparatively easy composition and high compatibility with a liquid crystal was obtained, and thought out to this invention.

[0011]That is, the polymerization nature optically active substance of this invention can be expressed by following general formula (I) – (IV).

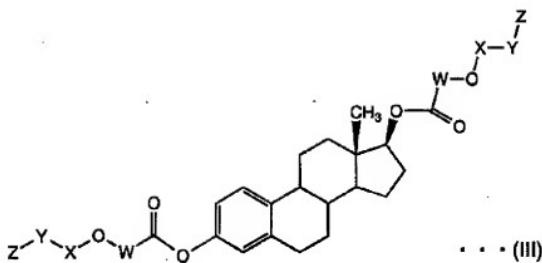
expressed by
[Formula 10]



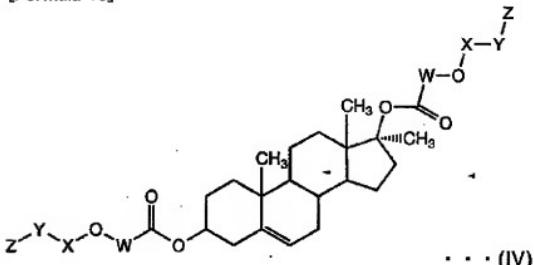
[Formula 11]



[Page number: 10]



[Formula 13]



(In formula (I), (II), (III), and (IV), W is a basis which contains the one benzene ring or a cyclohexane ring at least, and) The basis of the carbon numbers 2-12 to which X is nothing or a carbonyl group and Y make a repeating unit nothing, the alkylene group of the carbon numbers 1-12, or ethyleneoxide, and Z are polymerization nature groups.

[0012]beta-estradiol or the methyl androstenediol is optical activity, and this invention notes having an upright polycyclic structure. Since beta-estradiol and the methyl androstenediol have a hydroxyl group in the 3rd place and the 17th place, it has the feature that a polymerization nature group can be easily introduced into two places of a molecule. Therefore, according to this invention, 2 organic-functions polymerization nature optically active substance with high compatibility with a liquid crystal can be compounded comparatively easily by using beta-estradiol or the methyl androstenediol as a raw material.

[0013]

[Embodiment of the Invention][1] The structure of the polymerization nature optically active substance of polymerization nature optically active substance this invention which uses beta-estradiol or the methyl androstenediol as a raw material is expressed by said general formula (I), (II), (III), and (IV). The polymerization nature optically active substance expressed by general formula (I) and (III) uses beta-estradiol as a raw material, and the polymerization nature optically active substance expressed by general formula (II) and (IV) uses the methyl androstenediol as a raw material.

[0014]Hereafter, the substituent W introduced into beta-estradiol or the methyl androstenediol, X, Y, and Z are explained in detail.

[0015](1) In cyclic structure content part W type (III) and (IV), W is a basis containing the benzene ring or one or more cyclohexane rings. When W comprises two or more cyclic structures, they are connected by carbon-carbon bonding, an ether bond, ester bond, an amide bond, etc.

[0016]The number of the rings in the cyclic structure content part W is three or less preferably, and its two or less pieces are still more preferably good. Since problems, like composition raises

too much the viscosity of a liquid crystal composition which becomes complicated and to which compatibility with a liquid crystal becomes scarce will arise if it becomes four or more pieces, it is not desirable.

[0017]MESOGE [in / the cyclic structure content part W is connected by the hydroxyl group and ester bond of beta-estradiol or the methyl androstenediol, and the steroid skeleton=ester bond=cyclic structure content part W is made into one, and / liquid crystal like structure] — it can be regarded as a nick part.

[0018]thus, MESOGE [in / by introducing the cyclic structure content part W / liquid crystal like structure] — since a nick portion is extended, compared with the compound of formula (I) and (II), as for the compound of formula (III) and (IV), the melting point becomes high. Since it mixes with other liquid crystals and the polymerization nature optically active substance of this invention is used, if the material which has various melting points is prepared, a variety of liquid crystals will become available.

[0019](2) the reactive residue XX is a reactive residue which remains when combining an annular part and spacer group Y — nothing specifically or it is a carbonyl group. That is, an annular part and a spacer group are connected with an ether bond or an ester bond.

[0020](3) The spacer group YY is a substituent of the carbon numbers 2-12 which make a repeating unit the alkylene group or ethyleneoxide of nothing or the carbon numbers 1-12. In these, the substituent which makes a repeating unit especially the alkylene group of the carbon numbers 2-10 or ethyleneoxide of the carbon numbers 2-10 is preferred. Since the substituent which makes a repeating unit the alkylene group and 14 or more ethyleneoxides whose carbon numbers are 13 or more has the problem of acquisition of a raw material being difficult, or the crystallinity of output being too high and being easy to carry out phase separation in a liquid crystal composition, it is not preferred. As long as it is within the limits which does not spoil compatibility with a liquid crystal, spacer group Y may have a side chain.

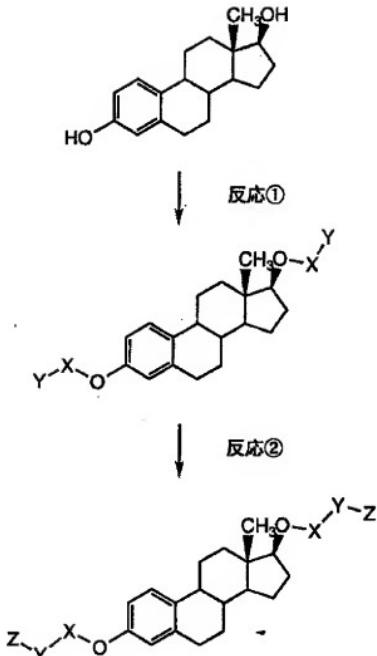
[0021](4) The polymerization nature group ZZ is a polymerization nature group. For example, an acryloyl (oxy) group, a methacryloyl (oxy) group, a vinyl ether group, an epoxy group, a vinyl group, a hydroxyl group, an amino group, an isocyanate group, etc. are mentioned as a polymerization nature group.

[0022]When making it polymerize by photopolymerization among these polymerization nature groups, an acryloyl (oxy) group, a meta-acryloyl (oxy) group, and a vinyl ether group are preferred. An epoxy group is preferred when using it, pasting a substrate.

[0023][2] All the synthesizing methods applied to the synthesizing method beta-estradiol of the polymerization nature optically active substance containing beta-estradiol or a methyl androstenediol skeleton are applicable also to the methyl androstenediol. Therefore, beta-estradiol is used for an example and the synthesizing method of a polymerization nature optically active substance expressed by formula (I) and formula (III) is explained.

[0024](1) The polymerization nature optically active substance of synthesizing method type (I) of the polymerization nature optically active substance of formula (I) is mainly compoundable at two steps of following reactions.

[Formula 14]



[0025](a) As reaction ** was already described, spacer group Y is connected to beta-estradiol by ether bond or an ester bond. A method publicly known in any case can be especially used without restriction.

[0026] A tosyl group is made to add by making it react to a compound for spacers which contains a hydroxyl group at the end like n-halogeno alkyl alcohol, for example with P-tosylchloride as a method of connecting with an ether bond, In the appropriate back, a method of making it react to beta-estradiol is. As for a reaction, it is preferred to be -20 -30 ** temperature under an alkaline condition, and to carry out for 3 to 48 hours, using dichloromethane, pyridine, etc. as a solvent.

[0027] For example, there is a method of connecting beta-estradiol to n-halogeno alkyl carboxylic acid, using dehydration condensation agents, such as dicyclohexylcarbodiimide, as a method of connecting with an ester bond. As for a reaction, it is preferred to be 0-50 ** in temperature, and to carry out for 1 to 24 hours, using dichloromethane etc. as a solvent.

[0028](b) Also when combining the polymerization nature group Z with a precursor compounded by reaction ** about reaction **, a publicly known method can be especially used without limitation. For example, what is necessary is just to use an acryloyl chloride, in order to give radical polymerization nature and to combine an acryloyl group with a hydroxyl group of a spacer end. As for a reaction, it is preferred to be -20-30 ** in temperature, and to carry out for 0.5 to 24 hours, using triethylamine etc. as a scavenger of chloride by which it is generated, using dichloromethane etc. as a solvent.

[0029] What is necessary is just to make potassium salt of methacrylic acid react, in order to

combine a meta-AKURIRO yloxy group with bromine of an end of a spacer, for example. As for a reaction, it is preferred to be the temperature of 50 – 130 **, and to carry out for 0.5 to 24 hours, using hydroquinone etc. as polymerization inhibitor, using dimethylformamide etc. as a solvent.

[0030](2) A method of compounding Z-Y-X-O-W-COOH beforehand, and making this react to beta-estradiol after an appropriate time as the synthetic technique of a compound of a type of ***** of 2 functional polymerization nature optically active substance of formula (III) is preferred. Z-Y-X-O-W-COOH is (1). A publicly known liquid crystal synthetic method is applicable besides explained reaction ** and **. For example, so-called Williamson's ether synthetic method is suitable for making 4-hydroxybenzoic acid, 4-hydroxy-4'-carboxybiphenyl, etc. react to n-halogeno alkyl alcohol.

[0031]When making Z-Y-X-O-W-COOH react to a hydroxyl group of beta-estradiol, it is preferred to make it react at a room temperature so that the polymerization nature group Z may not react, but as the method, There are a method of carrying out dehydration condensation of a carboxyl group and the hydroxyl group using dicyclohexylcarbodiimide etc., and a method of making it react to a hydroxyl group, after making a carboxyl group into a form of acid chloride by a thionyl chloride etc.

[0032][3] If a polymerization nature optically active substance of this invention is added to a general optical activity liquid crystal composition target using a polymerization nature optically active substance of this invention at a nematic liquid crystal which is a parent liquid crystal, a chiral nematic liquid crystal (cholesteric liquid crystal) will be obtained. If it adds to a smectic liquid crystal which is a parent liquid crystal, a chiral smectic liquid crystal can be obtained. Although an item may be sufficient as a parent liquid crystal, a liquid crystal composition with which two or more compounds were generally mixed is used. A parent liquid crystal may contain a polymerization nature substance of one or more organic functions, and the polymerization nature substance itself does not need to show liquid crystallinity in this case.

[0033]Optically active substances other than a polymerization nature optically active substance of this invention may be added if needed. Although the optically active substance itself does not necessarily need to have liquid crystallinity, it must be added within limits which do not injure the liquid crystallinity of a constituent. Many additive agents [optical activity / for obtaining an optical activity liquid crystal] are sold from a liquid crystal maker, and can use them suitably.

[0034]As for a polymerization nature optically active substance of this invention, it is preferred to add at 0.5 to 70% of the weight of a rate to the whole liquid crystal composition. 0.5 Since it is necessary to add optically active substances other than a compound of this invention, and a polyfunctional polymerization nature substance so much as it is less than weight %, and a liquid crystal composition becomes expensive or becomes difficult to control a liquid crystal temperature range, it is not desirable. Since a selection range of a parent liquid crystal is narrowed, more than 70% of the weight of a case is not preferred.

[0035]What is necessary is just to evaporate a solvent, after carrying out melting of the raw material or melting it in a common solvent in order to obtain an optical activity liquid crystal composition of this invention. As for temperature at the time of melting and solvent evaporation, in order to prevent a polymerization, 45 ** or less is desirable, and when using an elevated temperature unavoidably, it is necessary to carry out it for a short time as much as possible.

[0036][4] It is [3] in order to obtain an optical activity liquid crystal polymer network optical activity liquid crystal polymer network using a polymerization nature optically active substance of this invention. What is necessary is just to polymerize an explained optical activity liquid crystal composition by publicly known methods, such as thermal polymerization and radiation initiated polymerization. Since a temperature suitable for a polymerization is not included in a liquid crystal temperature range in many cases when based on thermal polymerization, the radiation initiated polymerization is more preferred. In the case of radiation initiated polymerization, ultraviolet rays, an electron beam, etc. can be used conveniently. When using ultraviolet rays, polymerization initiators, such as a radical generator, are beforehand added in

an optical activity liquid crystal composition. The polymerization initiator can use a commercial thing without restriction especially.

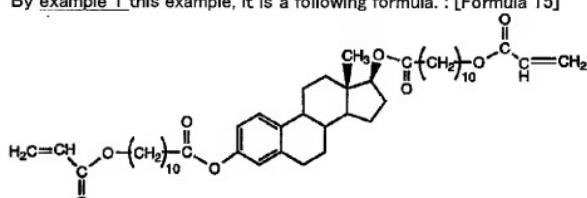
[0037]What is necessary is just to perform orientation treatment to a substrate face, in order to control liquid crystal arrangement at the time of a polymerization. As the method of orientation treatment, a publicly known thing can be especially used without restriction. For example, what is necessary is just to process a substrate face by a surface active substance, a silane coupling agent, etc. which have an alkyl group, in order to acquire a parallel orientation state, and for what is necessary to be just to use a rubbing orientation method of polyimide and to acquire a perpendicular orientation state.

[0038]Glass and a high polymer film can be used as a substrate. One sheet or two sheets may be sufficient as a substrate.

[0039]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to them.

By example 1 this example, it is a following formula. : [Formula 15]



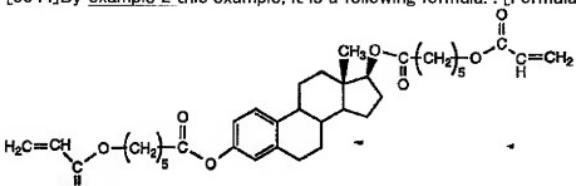
The polymerization nature optically active substance 1 which is alike and is expressed more was created.

[0040]First, beta-estradiol 3.5 g and 4-dimethylaminopyridine 0.35 g were added into dichloromethane 20 ml. To this, it is 11. - The dichloromethane solution of bromoundecanoic acid 7.2 g and the dichloromethane solution of dicyclohexylcarbodiimide 5.9 g were added, and it was made to react at a room temperature for 6 hours. The silica gel column (ethyl acetate 1 / hexane 6) refined the rough product. The yield of the precursor was 7.6 g.

[0041]The above-mentioned precursor 7.6 g, acrylic acid potassium salt 3.6 g, and hydroquinone 0.4 g were added to dimethylformamide 100 ml, and it was made to react by 115 ** for 1 hour. The silica gel column (chloroform) refined the rough product, and the polymerization nature optically active substance 1 was obtained. The yield was 4.0 g. It has been checked that the polymerization nature optically active substance 1 had been obtained by $^1\text{H-NMR}$. The result of $^1\text{H-NMR}$ is shown below.

[0042]A $^1\text{H-NMR}$ spectrum. (CHCl_3) : 0.82 (3H, s), 1.29–1.77(40H, m), 1.86–1.89 (2H, m), 2.17–2.32 (5H, m), 2.53 (2H, t), 2.85 (2H, m), 4.15 (4H, t), 4.70 (1H, t), 5.81 (2H, dd), 6.12 (2H, dd), 6.38 (2H, dd), 6.77 (1H, d), 6.82 (2H, dd), 7.27 (1H, d) [0043]The melting point of the polymerization nature optically active substance 1 is 3.7 ** (DSC measurement). Being, specific optical rotation was 18.2 degrees in 20 ** and 1% chloroform fluid.

[0044]By example 2 this example, it is a following formula. : [Formula 16]



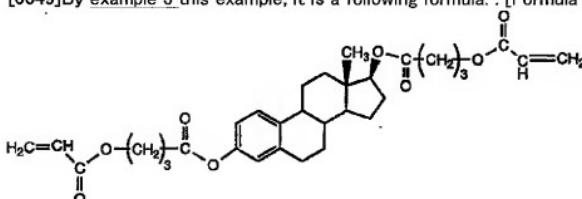
The polymerization nature optically active substance 2 which is alike and is expressed more was created.

[0045]First, beta-estradiol is set to 3.6 g and it is 11. - The precursor was compounded like Example 1 except having used 6-bromo-n- caproic acid 6.5 g instead of bromoundecanoic acid 7.2 g. The yield was 6.3 g.

[0046]6.3 g was used for the above-mentioned precursor, and the polymerization nature optically active substance 2 was generated like Example 1 except having set acrylic acid potassium salt to 4.0 g. The yield was 2.6 g. It has been checked that the polymerization nature optically active substance 2 had been obtained by $^1\text{H-NMR}$. The result of $^1\text{H-NMR}$ is shown below.

[0047] $^1\text{H-NMR}$ spectrum. (CHCl_3) : 0.82 (3 H, s), 1.25-1.83 (22H, m), 1.86-1.90 (2H, m), 2.18-2.31 (3H, m), 2.33 (2H, t), 2.55 (2H, t), 2.84-2.88 (2H, m), 4.15-4.20 (4H, m), 4.70 (1H, t), 5.80 (2H, dd), 6.09-6.15 (2H, m), 6.38 (2H, dd), 6.77 (1H, d), 6.82 (1H, dd), 7.28 (1H, d) [0048]The glass transition temperature of the polymerization nature optically active substance 2 is -69.2 ** (DSC measurement). Being, specific optical rotation was 24.0 degrees in 20 ** and 1% chloroform fluid.

[0049]By example 3 this example, it is a following formula. : [Formula 17]



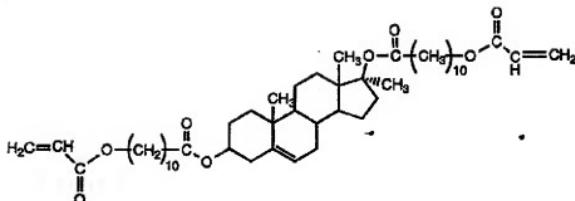
The polymerization nature optically active substance 3 which is alike and is expressed more was created.

[0050]First, beta-estradiol is set to 3.0 g and it is 11. - The precursor was compounded like Example 1 except having used 4-bromo-n- butyric acid 4.2 g instead of the bromoundecanoic acid 7.2g. The yield was 5.0 g.

[0051]This precursor 5.0 g was used and the polymerization nature optically active substance 3 was obtained like the case of Example 1 except having set acrylic acid potassium salt to 3.0 g. The yield was 1.3 g. It has been checked that the polymerization nature optically active substance 3 had been obtained by $^1\text{H-NMR}$. The result of $^1\text{H-NMR}$ is shown below.

[0052] $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CHCl_3) : 0.82 (3H, s), (7H, m) 1.25-1.59 1.72-1.78 (1H, m), 1.86-1.89 (2H, m), 2.03 (2H, m), 2.13 (2H, m), 2.21-2.31 (3H, m), 2.44 (2H, t), 2.67 (2H, t), 2.84-2.88 (2H,m), 4.21 (2H t, 4.28 (2H, t), 4.71 (1H, t), 5.85 (2H, dd), 6.10-6.17 (2H, m), 6.42 (2H, dd), 6.78 (1H, d), 6.83 (1H, dd), and 7.28 (1H, d) [0053]The glass transition temperature of 3 of a polymerization nature optically active substance is -55.5 ** (DSC measurement). Being, specific optical rotation was 25.6 degrees in 20 ** and 1% chloroform fluid.

[0054]By example 4 this example, it is a following formula. : [Formula 18]

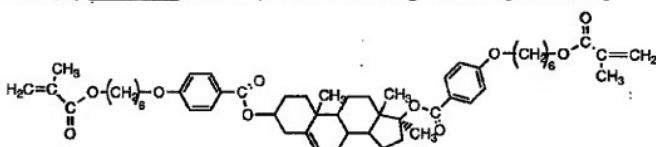


The polymerization nature optically active substance 4 which is alike and is expressed more was created. Methyl androstenediol 6.0 g is used instead of beta-estradiol, and it is 11. - The polymerization nature optically active substance 4 was compounded like Example 1 except having set bromoundecanoic acid to 13.0 g. The yield of the polymerization nature optically active substance was 5.2 g. It has been checked that the polymerization nature optically active substance 4 had been obtained by $^1\text{H-NMR}$. The result of $^1\text{H-NMR}$ is shown below.

[0055]A $^1\text{H-NMR}$ spectrum. 0.85 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.29–1.44 (29H, m), 1.41 (3H, s), 1.52–1.70 (15H, m), 1.84–1.89 (2H, m), (CHCl_3) 1.99–2.15 (3H, m), 2.22 (2H, t), and 2.27 (2H, t), 2.30–2.32 (2H, m) 4.15 (4H, t), 4.61 (1H, m), 5.37 (1H, d), 5.81 (2H, dd), 6.12 (2H, dd), and 6.38 (2H, dd)

[0056]The melting point of the polymerization nature optically active substance 4 was 33.2 ** (observation by polarizing microscope), and specific optical rotation was –25.1 ** in 20 ** and 1% chloroform fluid.

[0057]By example 5 this example, it is a following formula. : [Formula 19]

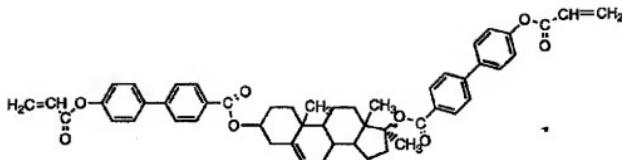


The polymerization nature optically active substance 5 which is alike and is expressed more was created.

[0058]First, added 4-[(meta-KURIRO yloxy] hexyloxy] benzoic acid 1.6 g to 10 ml of methylene chlorides, and it was made to react at a superfluous thionyl chloride and room temperature for 6 hours, and was considered as the acid chloride. After carrying out decompression distilling off of the excessive thionyl chloride, added methyl androstenediol 0.67 g, 1 ml of pyridine, and 20 ml of dichloromethane, it was made to react at a room temperature for 10 hours, and the polymerization nature optically active substance 5 was obtained. The yield was 2.5 g. It has been checked that the polymerization nature optically active substance 5 had been obtained by $^1\text{H-NMR}$. The result of $^1\text{H-NMR}$ is shown below.

[0059]A $^1\text{H-NMR}$ spectrum. (CHCl_3) : 0.85 (3H, s), 1.03 (3H, s), 1.41 (3H, s), 1.29–1.74 (29H, m), 2.24 (2H, t), 2.27 (2H, t), 2.30–2.33 (2H, m), 4.01 (4H, t), 4.17 (4H, t), 4.61 (1H, m), 5.37 (1H, d), 5.83 (2H, dd), 6.12 (2H, dd), 6.39 (2H, dd), 6.89 (4H, d), 7.98 (4H, d) [0060]The melting point of the polymerization nature optically active substance 5 was 134.1 ** (observation by polarizing microscope), and was –24.3 ** in the specific optical rotation of 20 **, and 1% chloroform fluid.

[0061]By example 6 this example, it is a following formula. : [Formula 20]



The polymerization nature optically active substance 6 which is alike and is expressed more was created.

[0062]4-AKURIRO yloxy 4'-carboxybiphenyl 2.5 g is used instead of 4-[(meta-KURIRO yloxy) hexyloxy] benzoic acid. The polymerization nature optically active substance 6 was compounded like Example 5 except having set the methyl androstenediol to 0.8 g. The yield was 2.9 g. It has been checked that the polymerization nature optically active substance 6 had been obtained by $^1\text{H-NMR}$. The result of $^1\text{H-NMR}$ is shown below.

[0063]A $^1\text{H-NMR}$ spectrum. (CHCl_3) : 0.85 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.29-1.70 (8H, m), 1.41 (3H, s), 1.83-1.90 (2H, m), 1.99-2.15 (3H, m), 2.20 (2H, t), 2.28 (2H, t), 2.30-2.32 (2H, m), 4.21 (1H, m), 5.38 (1H, d), 5.83 (2H, dd), 6.12 (2H, dd), 6.40 (2H, dd), 7.00 (4H, d), 7.55 (4H, d), 7.60 (4H, d), 8.09 (4H, d) [0064]The melting point of the polymerization nature optically active substance 6 was 163.0 ** (observation by polarizing microscope), and specific optical rotation was -19.8 ** in 20 ** and 1% chloroform fluid.

[0065]Melting of the polymerization nature optically active substance 2 of example 715.8 mg and the 66.2-mg pentyl cyano biphenyls (5CB) (made by Merck Co.) was carried out at 30 **, and the optical activity liquid crystal composition was obtained. When the polarization microscope view guessed on both sides of this constituent between the cover glasses of two sheets, liquid crystallinity was shown below 21.6 **. This liquid crystal composition was not crystallized for at least one month, even if saved in the refrigerator.

[0066]polymerization nature optically active substance 2 of example 87.2 mg 4.2 -- mg -- four -- [- four - [- (- S --) 2-octyloxycarbonyl --] -- phenoxy -- carbonyl --] -4' - petit one -- ROKISHI -- benzene (S-811) (made by Merck Co.) -- 82.9 -- mg -- five -- CB(s). Melting was carried out at 40 ** and the liquid crystal composition was obtained. When the polarization microscope view guessed this liquid crystal composition like Example 4, it showed liquid crystallinity below 26.4 **. Shearing stress was applied to the substrate at 24.0 **, and when the analyzer was rotated, the coloration phenomenon based on optical rotatory dispersion was accepted. This liquid crystal composition was not crystallized for at least one month, even if saved in the refrigerator.

[0067]It is 0.8 to the liquid crystal composition of example 9 Example 8. The polymerization initiator (IRGACURE 651 and Ciba-Geigy) of weight % was dissolved. It inserted between two glass substrates which carried out orientation treatment of this with polyimide (substrate interval of 10 mm), and the Grandjean texture was produced. This sample was irradiated with the ultraviolet rays of 365 nm for 5 minutes at the room temperature, and the optical activity liquid crystal polymer network was produced. The obtained optical activity liquid crystal polymer network showed the coloration based on the same optical rotatory dispersion as Example 8. The thermal stability improved remarkably compared with Example 8, and the coloration phenomenon was accepted also over 45 ** and 24 hours.

[0068]

[Effect of the Invention]According to this invention, it has comparatively big specific optical rotation with an easy synthesizing method, and a polymerization nature optically active substance with high compatibility with a liquid crystal can be obtained as explained in full detail above. The optical activity liquid crystal polymer network using the polymerization nature optically active substance of this invention can be used conveniently for various optical functional materials, such as a polarizing plate and a charge of forgery prevention material.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-273098

(P2000-273098A)

(43)公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51)Int.Cl.⁷
C 07 J 1/00
// C 09 K 19/36
C 07 M 7/00

識別記号

F I
C 07 J 1/00
C 09 K 19/36

テ-73-1⁷ (参考)
4 C 09 1
4 H 02 7

(21)出願番号 特願平11-79926
(22)出願日 平成11年3月24日 (1999.3.24)

(71)出願人 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(72)発明者 服部 秀志
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(74)代理人 100080012
弁理士 高石 橋馬
F ターム(参考) 40091 AA01 BB03 BB04 BB05 BB06
BB07 BB20 CC01 DD01 EE03
EE05 FF01 GG01 HH01 JJ01
JJ03 KK01 LL01 MM03 NN01
PA02 PA03 PA05 PA09 QQ01
4H027 BA13 BD24 DM02

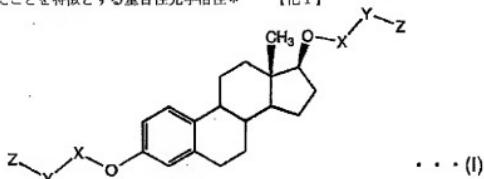
(54)【発明の名称】 β-エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオールを原料とする新規重合性光学活性物質及びそれを含む光学活性液晶組成物、光学活性液晶高分子ネットワーク

(57)【要約】

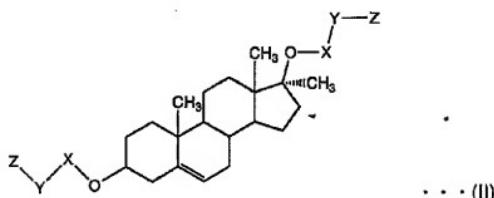
【課題】 光学活性液晶高分子ネットワーク用の重合性光学活性物質を比較的容易な合成方法により提供する。
【解決手段】 β-エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオールの水酸基に、重合性基を含有する置換基を導入することによって、2官能重合性光学活性物質を比較的容易に合成することができる。重合性光学活性物質は、液晶組成物に混合して光学活性液晶組成物としたり、これを重合して光学活性液晶高分子ネットワークとしたりして使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 β -エストラジオールの水酸基またはメチルアンドロステンジオールの水酸基に重合性基を含有する置換基を導入したことを特徴とする重合性光学活性*



【化1】

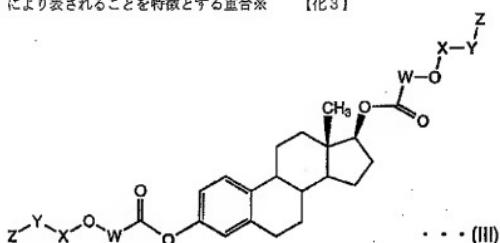


(ただし、Xは無しまたはカルボニル基、Yは無し、または炭素数1~12のアルキレン基、またはエチレンオキサイドを繰り返し単位とする炭素数2~12の基、Zは重合性基である。)により表されることを特徴とする重合※

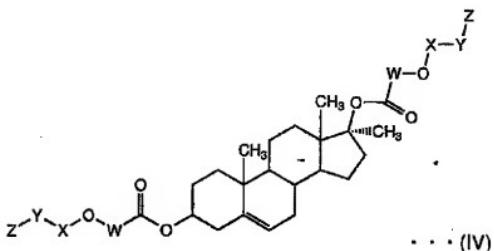
* 物質。

【請求項2】 請求項1に記載の重合性光学活性物質であって、下記一般式(I)及び(II)

【化1】



【化2】



※性光学活性物質。

【請求項3】 請求項1に記載の重合性光学活性物質であって、下記一般式(III)及び(IV)

【化3】

Z

X-Y

W-O

C(=O)-O-

CH₃

O

CH₃

(ただし、Wは少なくとも一つのベンゼン環またはシクロヘキサン環を含有する基、Xは無しまたはカルボニル基、Yは無し、または炭素数1～12のアルキレン基、またはエチレンオキサイドを繰り返し単位とする炭素数2～12の基、Zは重合性基である。)により表されることを特徴とする重合性光学活性物質。

【請求項4】 請求項3に記載の重合性光学活性物質において、前記Wは1～4個のベンゼン環またはシクロヘキサン環を含み、2個以上の環状構造を含む場合、それらは炭素-炭素結合、エーテル結合、エスチル結合、アミド結合で結合されている置換基であることを特徴とする重合性光学活性物質。

【請求項5】 請求項2～4のいずれかに記載の重合性光学活性物質において、重合性基Zがアクリロイル(オキシ)基、メタクリロイル(オキシ)基、ビニルエーテル基またはエポキシ基であることを特徴とする重合性光学活性物質。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の重合性光学活性物質を含む光学活性液晶組成物。

【請求項7】 請求項6に記載の光学活性液晶組成物を重合して製造される光学活性液晶高分子ネットワーク。

【請求項8】 請求項7に記載の光学活性液晶高分子ネットワークにおいて、前記光学活性液晶組成物を放射線照射により重合したことを特徴とする光学活性液晶高分子ネットワーク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 β -エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオールを原料とする重合性光学活性物質及びそれを含む光学活性液晶組成物、光学活性液晶高分子ネットワークに関し、特に、光学補償板、偏光板、反射板、電場応答膜などの光学素子や記録・表示素子に好適に用いることができる重合性光学活性物質及びそれを含む光学活性液晶組成物、光学活性液晶高分子ネットワークに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、

液晶組成物を3次元的に架橋させた液晶高分子ネットワークが光機能性材料として注目されている。このような液晶高分子ネットワークは液晶ゲル、液晶エラストマー、液晶サーモセッタなどの名称で呼ばれ、例えばディスコティック液晶を用いた光学補償板(河田ら、液晶、Vol.1, No.1, 45, 1997)、コレステリック液晶を用いた偏光板(中野渡ら、液晶、Vol.1, No.2, 32, 1998; D. J. Broer et al., Nature, Vol.378, 467, 1997; S. M. Farris et al., Molecular Crystals Liquid Crystals, Vo

10 1.301, 237, 1997)、コレステリック液晶を用いた電場応答性ゲル(R. A. M. Hilmet et al., Nature, Vol.392, 4 76, 341, 1998)、コレステリック液晶を用いた偽造防止材料(G. Maxein et al., Advanced Materials, 341, 199 8)などが実用化段階、あるいは応用研究段階にある。

【0003】 光学活性液晶高分子ネットワークを作成するには、原料となる液晶組成物中に光学活性物質を含む必要がある。この場合、光学活性物質自体は液晶性である必要はないが、母体となる液晶組成物との高い相溶性が求められるため、液晶構造あるいは液晶類似構造を有することが好ましい。なお、本明細書において使用する用語「液晶類似構造」とは、液晶性を示さないが液晶との高い相溶性を示す構造と定義する。

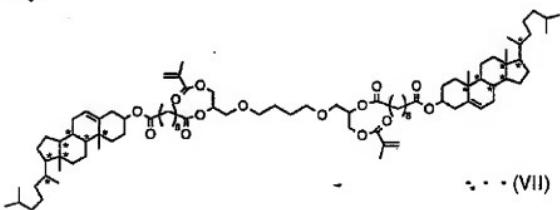
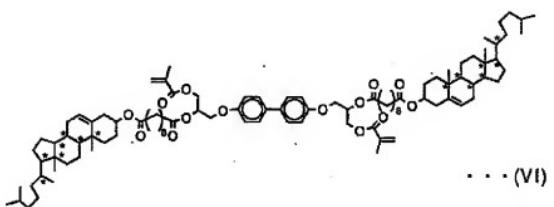
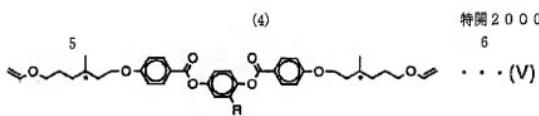
【0004】 また、光学活性物質自体は重合性である必要はないが、液晶高分子ネットワークを実用化する上で重合性が重要となる場合がしばしばあるので、光学活性物質は2官能以上の重合性基を有することが好ましい。

【0005】 実際、光学活性液晶高分子ネットワーク用の光学活性物質として、液晶性と重合性を併せ持つ光学活性物質が多數報告されている(J. Lub et al., Liquid Crystals, Vol. 18, 319, 1995; J. Lub et al., Molecular Crystals Liquid Crystals, Vol. 307, 111, 1997; D. Hoelter et al., Advanced Materials, 864, 1998)。このような光学活性物質の構造式(V)～(VII)及びこれらの簡略化した模式図を以下に示す。

【0006】

【化5】

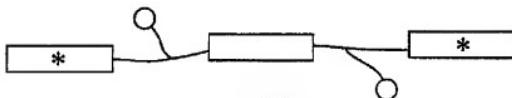
特開2000-273098



【化6】



(V)の模式図



(VI)の模式図



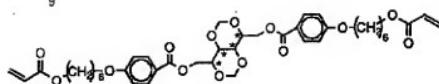
(VII)の模式図

(但し、式中 はメソゲンあるいはメソゲン類似の構造、
 は重合性基、
 は光学活性部位を表す。)

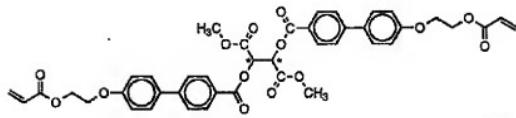
【0007】また、液晶高分子ネットワーク用の光学活性物質として、液晶性を示さない重合性光学活性物質も報告されている (BASF, DE 43 42 280 A1, 1995)。この

ような光学活性物質の構造式(VIII)、(IX)及びこれらの簡略化した模式図を以下に示す。

【化7】



... (VIII)



... (IX)

【化8】



(VIII)の模式図



(IX)の模式図

(但し、式中



はメソゲンあるいはメソゲン類似の構造、



は重合性基、



は光学活性部位を表す。)

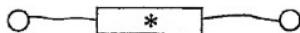
【0008】上記式(V)～(VII)で表されるタイプの光学活性物質は、母体液晶との相溶性に優れるものの、一般に合成方法が多段階に及び、コスト的に好ましくないという欠点を有する。また、上記式(VIII)及び(IX)で表されるタイプの光学活性物質は、一般的に分子の剛直性が乏しく、母体液晶との相溶性が不十分であり、可塑剤として働くことにより液晶性を損なうという欠点を有する。

【0009】したがって、本発明の目的は、比較的容易に合成でき且つ液晶との相溶性の高い重合性光学活性物質を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者は、光学活性物質を下記の簡略化した模式図：

【化9】



(但し、式中



はメソゲンあるいはメソゲン類似の構造、



は重合性基、



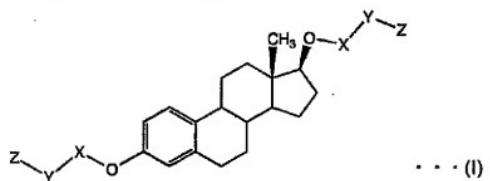
は光学活性部位を表す。)

で表される従来にはないタイプの構造とすることで、比較的容易な合成方法により液晶との相溶性の高い重合性光学活性物質が得られるとの着想に基づき、 β -エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオールを原料とすることによって、合成が比較的容易で液晶との相溶性

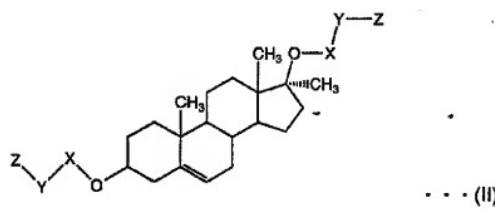
*性が高い新規2官能重合性光学活性物質が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0011】すなわち、本発明の重合性光学活性物質は、下記一般式(I)～(IV)によりますことができる。

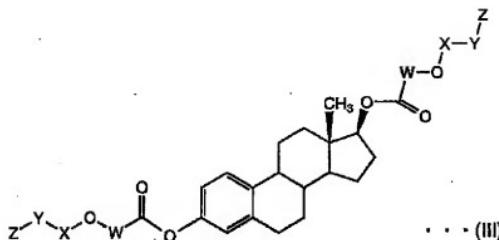
【化10】



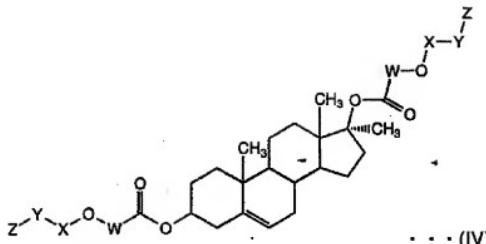
【化11】



【化12】



【化13】



(式(I)、(II)、(III)及び(IV)において、Wは少なくともひとつのベンゼン環またはシクロヘキサン環を含有する基であり、Xは無しまたはカルボニル基、Yは無し、または炭素数1～12のアルキレン基、またはエチレンオキサイドを繰り返し単位とする炭素数2～12の基、Zは重合性基である。)

【0012】本発明は、 β -エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオールが光学活性で且つ剛直な多環構造を有することに着目したものである。 β -エストラジオール及びメチルアンドロステンジオールは3位及び17位に水酸基を有するので、分子中の2箇所に重合性基を容易に導入できるという特徴を有する。したがって、本発明によれば、 β -エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオールを原料とすることにより、液晶との相溶性の高い2官能重合性光学活性物質を比較的容易に合成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】[1] β -エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオールを原料とする重合性光学活性物質

本発明の重合性光学活性物質の構造は前記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)により表される。一般式(I)、(II)は、(I)により表される重合性光学活性物質は β -エストラジオールを原料とし、一般式(II)、(IV)により表される重合性光学活性物質はメチルアンドロステンジオールを原料とするものである。

【0014】以下、 β -エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオールに導入する置換基W、X、Y、Zについて詳細に説明する。

【0015】(1) 環状構造含有部位W

式(III)及び(IV)において、Wはベンゼン環またはシクロヘキサン環を一つ以上含む基である。Wが2個以上の環状構造から成る場合、それらは、炭素-炭素結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合などで連結される。

【0016】環状構造含有部位Wにおける環の数は、好ましくは3個以下であり、さらに好ましくは2個以下が良い。4個になると合成が複雑になる、液晶との相

溶性が乏しくなる、液晶組成物の粘度を上げすぎるなどの問題が生じるので好ましくない。

【0017】環状構造含有部位Wは、 β -エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオールの水酸基とエステル結合によって連結されており、ステロイド骨格-エステル結合-環状構造含有部位Wを一様として液晶類似構造におけるメソゲニックな部位とみなすことができる。

【0018】このように環状構造含有部位Wを導入することにより、液晶類似構造におけるメソゲニックな部分が延長されるため、式(III)及び(IV)の化合物は、式(I)及び(II)の化合物と比べて融点が高くなる。本発明の重合性光学活性物質は、他の液晶と混合して用いるので、様々な融点を有する材料を揃えておけば多種多様な液晶が利用可能になる。

【0019】(2) 反応残基X

Xは環状部位とスペーサー基Yとを結合させる際に残る反応残基であり、具体的には無しまたはカルボニル基である。すなわち、環状部位とスペーサー基はエーテル結合またはエステル結合で結ばれる。

【0020】(3) スペーサー基Y

Yは無し、あるいは炭素数1～12のアルキレン基またはエチレンオキサイドを繰り返し単位とする炭素数2～12の置換基である。これらの中でも、特に炭素数2～10のアルキレン基または炭素数2～10のエチレンオキサイドを繰り返し単位とする置換基が好ましい。炭素数が13以上のアルキレン基や14以上のエチレンオキサイドを繰り返し単位とする置換基は、原料の入手が困難であったり、生成物の結晶性が高すぎ、液晶組成物中で相分離しやすいという問題点があるので好ましくない。液晶との相溶性を損なわない範囲内であれば、スペーサー基Yは側鎖を有していないもの良い。

【0021】(4) 重合性基Z

Zは重合性基である。重合性基として例えば、アクリロイル(オキシ)基、メタクリロイル(オキシ)基、ビニルエーテル基、エボキシ基、ビニル基、水酸基、アミノ基、ジシアニアート基などが挙げられる。

【0022】これらの重合性基のうち、光重合により重

合させる場合は、アクリロイル(オキシ)基、メタアクリロイル(オキシ)基、ビニルエーテル基が好ましい。また、基板に接着して使用する場合は、エポキシ基が好ましい。

【0023】[2] β -エストラジオールまたはメチルアンドロステンジオール骨格を含有する重合性光学活性物質の合成方法

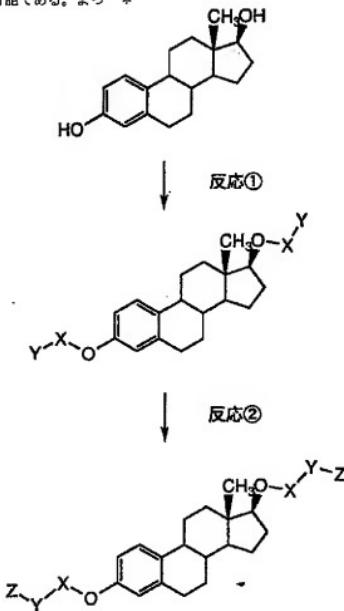
β -エストラジオールに適用される合成方法は全てメチルアンドロステンジオールにも適用可能である。よつ *

* て、 β -エストラジオールを例に用いて、式(I)及び式(II)により表される重合性光学活性物質の合成方法について説明する。

【0024】(1) 式(I)の重合性光学活性物質の合成方法

式(I)の重合性光学活性物質は、主に次の2段階の反応で合成することができる。

【化14】



【0025】(a) 反応①について

すでに述べたようにスペーサー基Yはエーテル結合またはエステル結合により β -エストラジオールと結ばれる。いずれの場合も公知の方法を特に制限なく用いることが出来る。

【0026】エーテル結合で結ぶ方法としては、例えば、n-ハロゲノアルキルアルコールのように末端に水酸基を含有するスペーサー用化合物にP-トルエンスルホニルクロリドと反応させることによってトシリ基を付加させ、しかるのちに、 β -エストラジオールと反応させる方法がある。反応は、溶媒としてはジクロロメタンなどを用い、0~50°Cの温度で、1~24時間行うのが好ましい。

の温度で、3~48時間行うのが好ましい。

40 【0027】エステル結合で結ぶ方法としては、例えば、n-ハロゲノアルキルカルボン酸と β -エストラジオールをジクロロヘキシルカルボジイミドなどの脱水縮合剤を用いて結ぶ方法がある。反応は、溶媒としてはジクロロメタンなどを用い、0~50°Cの温度で、1~24時間行うのが好ましい。

【0028】(b) 反応②について

反応①で合成した前躯体に重合性基Zを結合させる場合も公知の方法を特に限定なく用いることができる。例えば、ラジカル重合性を付与するためスペーサー末端の水酸基にアクリロイル基を結合させるには、アクリロイル

クロライドを用いればよい。反応は、ジクロロメタンなどを溶媒として用い、発生する塩酸の捕捉剤としてはトリエチルアミンなどを用い、-20~30℃の温度で、0.5~24時間行うのが好ましい。

【0029】また、例えばスペーサーの末端の臭素にメタアクリロイルキシ基を結合させるには、メタアクリル酸のカリウム塩を反応させればよい。反応は、ジメチルホルムアミドなどを溶媒として用い、重合禁止剤としてハイドロキノンなどを用い、50~130℃の温度で、0.5~24時間行うのが好ましい。

【0030】(2) 式(III)の2官能性重合性光学活性物質の合成方法

このタイプの化合物の合成手法としては、Z-Y-X-O-W-COOを予め合成し、しかる後にこれをβ-エストラジオールと反応させる方法が好ましい。Z-Y-X-O-W-COOは、(1)で説明した反応①、②のほかに公知の液晶合成法を適用できる。例えば、4-ヒドロキシ安息香酸や、4-ヒドロキシ-4'-カルボキシビフェニルなどをn-ブロガノアルキルアルコールと反応させるのはいわゆるウイリアムソンのエーテル合成法が好適である。

【0031】Z-Y-X-O-W-COOはβ-エストラジオールの水酸基と反応させると、重合性基Zが反応しないように、室温で反応させるのが好ましいが、その方法としては、ジシクロヘキシカルボジimidなどを用いてカルボキシル基と水酸基を脱水縮合させる方法や、塩化チオニルなどによりカルボキシル基を酸クロライドの形にした後、水酸基と反応させる方法がある。

【0032】[3] 本発明の重合性光学活性物質を用いた光学活性液晶組成物

一般的に母体液晶であるネマチック液晶に本発明の重合性光学活性物質を加えるとカイラルネマチック液晶(コレステリック液晶)が得られる。また、母体液晶であるスマクチック液晶に加えるとカイラルスマクチック液晶を得られる。母体液晶は単品でもよいが、一般的に複数の化合物が混合された液晶組成物が用いられる。母体液晶は、一官能以上の重合性物質を含んでいても良く、この場合、重合性物質自体は液晶性を示さなくてよい。

【0033】また本発明の重合性光学活性物質以外の光学活性物質を必要に応じて添加してもよい。光学活性物質自体は必ずしも液晶性を有する必要はないが、組成物の液晶性を害しない範囲内で添加しなければならない。光学活性な液晶を得るために光学活性な添加剤は液晶メ

ーカーから多数販売されており、それらを適宜用いることが出来る。

【0034】本発明の重合性光学活性物質は、液晶組成物全体に対して0.5~70重量%の割合で添加するのが好ましい。0.5重量%未満であると、本発明の化合物以外の光学活性物質や多官能重合性物質を多量に添加する必要があり、液晶組成物が高価になったり、液晶温度範囲を制御にくくなるので好ましくない。また、70重量%超の場合は、母体液晶の選択範囲が狭められるので好ましくない。

【0035】本発明の光学活性液晶組成物を得るには、原料を溶融させたり共通溶媒に溶かした後に溶媒を蒸発されば良い。溶融時や溶媒蒸発時の温度は、重合を防ぐために45℃以下が望ましく、やむを得ず高温にする場合は、出来るだけ短時間にする必要がある。

【0036】[4] 本発明の重合性光学活性物質を用いた光学活性液晶高分子ネットワーク

光学活性液晶高分子ネットワークを得るには、[3]で説明した光学活性液晶組成物を熱重合、放射線重合などの公知の方法により重合すればよい。熱重合による場合は重合に適した温度が液晶温度範囲に含まれない場合が多いので、放射線重合のほうが好ましい。放射線重合の場合は、紫外線、電子線などを好適に用いることが出来る。紫外線を用いる場合、あらかじめラジカル発生剤等の重合開始剤を光学活性液晶組成物中に添加しておく。重合開始剤は市販のものを特に制限なく用いることができる。

【0037】重合時の液晶配列を制御するには、基板表面に配向処理を施せばよい。配向処理の方法としては、

30 公知のものを特に制限なく用いることができる。例えば平行配向状態を得るために、ポリイミドのラビング配向法を用いればよいし、垂直配向状態を得るには、アルキル基を有する界面活性物質やシリランカップリング剤などで基板表面を処理すればよい。

【0038】基板としては、ガラスや高分子フィルムを用いることが出来る。基板は一枚でも二枚でも良い。

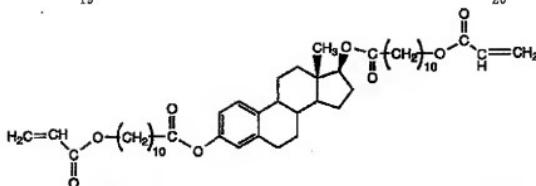
【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

40 実施例1

本実施例により、下記式：

【化15】



により表される重合性光学活性物質1を作成した。

【0040】まず、 β -エストラジオール3.5 gと4-ジメチルアミノビリジン0.35 gをジクロロメタン20 mL中に加えた。これに、11-ブロモウンデカン酸7.2 gのジクロロメタン溶液とジシクロヘキシカルボジイミド5.9 gのジクロロメタン溶液を加え、室温で6時間反応させた。粗生成物はシリカゲルカラム(酢酸エチル1/ヘキサン6)により精製した。前躯体の収量は7.6 gであった。

【0041】上記前躯体7.6 g、アクリル酸カリウム塩3.6 g、ハイドロキノン0.4 gをジメチルホルムアミド100 mLに加え、115 °Cで1時間反応させた。粗生成物をシリカゲルカラム(クロロホルム)により精製し、重合性光学活性物質1を得た。収量は4.0 gであった。¹H-*

10* NMRによって重合性光学活性物質1が得られたことを確認できた。¹H-NMRの結果を下記に示す。

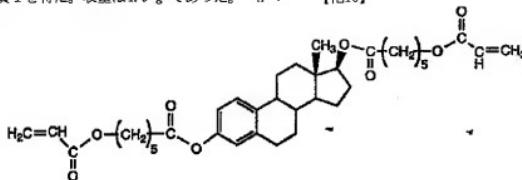
【0042】¹H-NMRスペクトル(CHCl_3) : 0.82 (3H, s), 1.29-1.77 (40H, m), 1.86-1.89 (2H, m), 2.17-2.32 (5H, m), 2.53 (2H, t), 2.85 (2H, m), 4.15 (4H, t), 4.70 (1H, t), 5.81 (2H, dd), 6.12 (2H, dd), 6.38 (2H, dd), 6.77 (1H, d), 6.82 (2H, dd), 7.27 (1H, d)

【0043】重合性光学活性物質1の融点は3.7 °C(DSC測定)であり、比旋光度は20°C、1%クロロホルム溶液中で18.2°であった。

【0044】実施例2

本実施例により、下記式:

【化16】



により表される重合性光学活性物質2を作成した。

【0045】まず、 β -エストラジオールを3.6 gとし、11-ブロモウンデカン酸7.2 gの代わりに6-ブロモ-n-カブロン酸6.5 gを用いた以外は実施例1と同様にして、前躯体を合成した。収量は6.3 gであった。

【0046】上記前躯体を6.3 gを使用し、アクリル酸カリウム塩を4.0 gとした以外は実施例1と同様にして重合性光学活性物質2を生成した。収量は2.6 gであった。¹H-NMRによって重合性光学活性物質2が得られたことを確認できた。¹H-NMRの結果を下記に示す。

【0047】¹H-NMRスペクトル(CHCl_3) : 0.82 (3

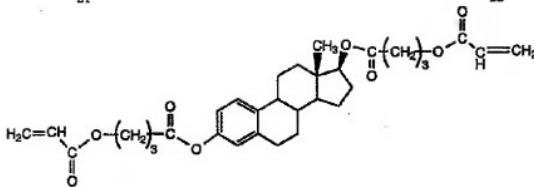
40 H, s), 1.25-1.83 (22H, m), 1.86-1.90 (2H, m), 2.18-2.31 (3H, m), 2.33 (2H, t), 2.55 (2H, t), 2.84-2.88 (2H, m), 4.15-4.20 (4H, m), 4.70 (1H, t), 5.81 (2H, dd), 6.09-6.15 (2H, m), 6.38 (2H, dd), 6.77 (1H, d), 6.82 (1H, dd), 7.28 (1H, d)

【0048】重合性光学活性物質2のガラス転移温度は-69.2 °C(DSC測定)であり、比旋光度は20°C、1%クロロホルム溶液中で24.0°であった。

【0049】実施例3

本実施例により、下記式:

【化17】



により表される重合性光学活性物質3を作成した。

【0050】まず、 β -エストラジオールを3.0 g とし、11-プロモウンデカン酸7.2gの代わりに4-ブロモ-n-ブチル酸4.2 g を用いた以外は実施例1と同様にして、前駆体を合成した。収量は5.0 g であった。

【0051】この前駆体5.0 g を使用し、アクリル酸カリウム塩を3.0 g とした以外は実施例1の場合と同様にして重合性光学活性物質3を得た。収量は1.3 g であった。 $^1\text{H-NMR}$ によって重合性光学活性物質3が得られたことを確認できた。 $^1\text{H-NMR}$ の結果を下記に示す。

【0052】 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(CHCl_3) : 0.82 (3H, s), 1.25-1.59 (7H, m), 1.72-1.78 (1H, m), 1.86-*

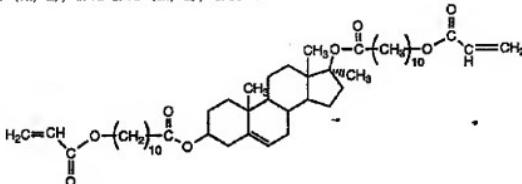
10*1.89 (2H, m), 2.03 (2H, m), 2.13 (2H, m), 2.21-2.31 (3H, m), 2.44 (2H, t), 2.67 (2H, t), 2.84-2.88 (2H, m), 4.21 (2H, t), 4.28 (2H, t), 4.71 (1H, t), 5.85 (2H, dd), 6.10-6.17 (2H, m), 6.42 (2H, dd), 6.78 (1H, d), 6.83 (1H, dd), 7.28 (1H, d)

【0053】重合性光学活性物質3のガラス転移温度は-55.5 °C(DSC測定)であり、比旋光度は20°C、1%クロロホルム溶液で25.6° であった。

【0054】実施例4

本実施例により、下記式：

【18】



により表される重合性光学活性物質4を作成した。 β -エストラジオールの代わりにメチルアンドロステンジオール6.0 g を使用し、11-プロモウンデカン酸を13.0 g とした以外は、実施例1と同様にして重合性光学活性物質4を得た。重合性光学活性物質の収量は5.2 g であった。 $^1\text{H-NMR}$ によって重合性光学活性物質4が得られたことを確認できた。 $^1\text{H-NMR}$ の結果を下記に示す。

【0055】 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(CHCl_3) : 0.85 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.29-1.44 (29H, m), 1.41 (3H, s), 1.52-1.70 (15H, m), 1.84-1.89 (2H, m), 1.99-※40

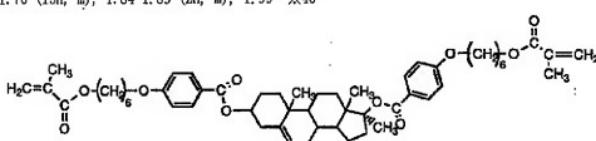
*2.15 (3H, m), 2.22 (2H, t), 2.27 (2H, t), 2.30-2.32 (2H, m), 4.15 (4H, t), 4.61 (1H, m), 5.37 (1H, d), 5.81 (2H, dd), 6.12 (2H, dd), 6.38 (2H, dd)

【0056】重合性光学活性物質4の融点は33.2°C(偏光顕微鏡観察)であり、比旋光度は20°C、-1%クロロホルム溶液中で-25.1° であった。

【0057】実施例5

本実施例により、下記式：

【19】



により表される重合性光学活性物質5を作成した。

【0058】まず、4-[α -(メタクリロイルオキシ)ヘキシル]オキシベンゾイックアシド1.6 g を塩化メチル

10mlに加え、過剰の塩化チオニルと室温にて6時間反応させ酸クロリドとした。余分な塩化チオニルを減圧留去した後、メチルアンドロステンジオール0.67 g、ビリ

ジン 1 ml、ジクロロメタン 0.01 ml を加え、室温にて 10 時間反応させ重合性光学活性物質 5を得た。収量は 2.5 g であった。¹H-NMR によって重合性光学活性物質 5 が得られたことを確認できた。¹H-NMR の結果を下記に示す。

【0059】¹H-NMR スペクトル (CHCl₃) : 0.85 (3H, s), 1.03 (3H, s), 1.41 (3H, s), 1.29-1.74 (29H, m), 2.24 (2H, t), 2.27 (2H, t), 2.30-2.33 (2H, m), 4.01 (4H, t), 4.17 (4H, t), 4.61 (1H, m), 5.37 *

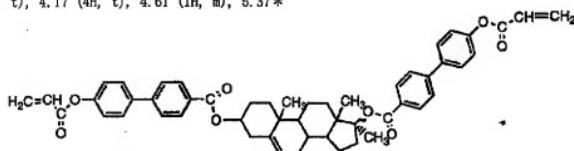
* (1H, d), 5.83 (2H, dd), 6.12 (2H, dd), 6.39 (2H, d), 6.89 (4H, d), 7.98 (4H, d)

【0060】重合性光学活性物質 5 の融点は 134.1 °C (偏光顕微鏡観察) であり、比旋光度 20°C、1% クロロホルム溶液中で -24.3 ° であった。

【0061】実施例 6

本実施例により、下記式：

【化20】



により表される重合性光学活性物質 6を作成した。

【0062】4-[メタクリロイルキシ]ヘキシル)オキシベンゾイックアシッドの代わりに4-アクリロイルキシ-4'-カルボキシビフェニル 2.5 g を使用し、メチルアンドロステンジオールを 0.8 g とした以外は、実施例 5 と同様にして重合性光学活性物質 6 を合成した。収量は 2.9 g であった。¹H-NMR によって重合性光学活性物質 6 が得られたことを確認できた。¹H-NMR の結果を下記に示す。

【0063】¹H-NMR スペクトル (CHCl₃) : 0.85 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.23-1.70 (8H, m), 1.41 (3H, s), 1.83-1.90 (2H, m), 1.99-2.15 (3H, m), 2.20 (2H, t), 2.28 (2H, t), 2.30-2.32 (2H, m), 4.21 (1H, m), 5.38 (1H, d), 5.83 (2H, dd), 6.12 (2H, dd), 6.40 (2H, dd), 7.00 (4H, d), 7.55 (4H, d), 7.60 (4H, d), 8.09 (4H, d)

【0064】重合性光学活性物質 6 の融点は 163.0 °C (偏光顕微鏡観察) であり、比旋光度は 20°C、1% クロロホルム溶液中で -19.8 ° だった。

【0065】実施例 7

15.8 mg の重合性光学活性物質 2 と 66.2 mg のベンチルアノビフェニル (5CB) (メルク社製) を 30°C で溶融させ光学活性液晶組成物を得た。この組成物を 2 枚のかば一ガラス間に挟み偏光顕微鏡観察したところ、21.6°C 以下で液晶性を示した。また、この液晶組成物は、冷蔵庫に保存しても少なくとも 1か月の間結晶化しなかった。

【0066】実施例 8

7.2 mg の重合性光学活性物質 2 と 4.2 mg の 4-[S]-2

-オクチロキシカルボニル]フェノキシカルボニル]-4'-ヘブチロキシベンゼン (S-811) (メルク社製) と 82.9 mg の 5CB を 40°C で溶融させ液晶組成物を得た。この液晶組成物は、実施例 4 と同様にして偏光顕微鏡観察したところ、26.4°C 以下で液晶性を示した。24.0°C で基板に及び応力を加え、検光子を回転させたところ旋光分散に基づく呈色現象が認められた。また、この液晶組成物は冷蔵庫に保存しても少なくとも 1か月の間結晶化しなかった。

【0067】実施例 9

実施例 8 の液晶組成物に 0.8 重量% の重合開始剤 (イグルギュア-651、チバガイギー社) を溶解させた。これをポリイミドで配向処理した 2 枚のガラス基板間に挟み (基板間隔 10mm) グランジヤンテクスチャーを生じさせた。この試料に室温で 365 nm の紫外線を 5 分間照射し、光学活性液晶高分子ネットワークを作製した。得られた光学活性液晶高分子ネットワークは、実施例 8 と同様な旋光分散に基づく呈色を示した。その熱安定性は実施例 8 に比べて著しく向上し、45°C、24 時間に渡って呈色現象が認められた。

【0068】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、簡単な合成方法で、比較的大きな比旋光度を有し、液晶との相溶性が高い重合性光学活性物質を得ることが出来る。本発明の重合性光学活性物質を用いた光学活性液晶高分子ネットワークは、偏光板や偽造防止用材料など、様々な光機能材料に好適に用いることができる。